

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/090440 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 65/26**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002848

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. März 2005 (17.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 013 408.1 18. März 2004 (18.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RUPPEL, Raimund** [DE/DE]; Tieckstrasse 19, 01099 Dresden (DE). **BAUM, Eva** [DE/DE]; Ruhlander Str. 123, 01987 Schwarzheide (DE). **OSTROWSKI, Thomas** [DE/DE]; Sentastrasse 6, 68199 Mannheim (DE). **HARRE, Kathrin** [DE/DE]; Silcherstr. 4, 01109 Dresden (DE). **BLEUEL, Elke** [DE/DE]; Robert-Matzke-Str. 47, 01127 Dresden (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYETHER ALCOHOLS AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYETHER ALCOHOLS FOR POLYURETHANE SYNTHESIS

(54) Bezeichnung: POLYETHERALKOHOLE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN ZUR POLYURETHANSYNTHESE

(57) Abstract: The invention relates to polyether alcohols and to a method for the production of polyether alcohols by reacting alkylene oxides with at least one saturated OH component which has been optionally already reacted with an alkylene oxide, in the presence of a double metal cyanide (DMC) catalyst, wherein an antioxidanting agent is added before or during the reaction. The invention also relates to the processing of polyether alcohols into polyurethanes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyetheralkohole, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Reaktion von Alkylenoxiden mit mindestens einer gesättigten, gegebenenfalls bereits mit einem Alkylenoxid umgesetzten OH-Komponente im Beisein eines Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysators, wobei vor oder während der Reaktion ein Antioxidationsmittel zugegeben wird, sowie die Weiterverarbeitung der Polyetheralkohole zu Polyurethanen.

WO 2005/090440 A1

---

**Polyetheralkohole und Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen zur  
Polyurethansynthese**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Polyetheralkoholen mittels DMC-Katalyse, geeignet für die Polyurethansynthese, sowie die Herstellung von Polyurethanen aus den vorgenannten Polyetheralkoholen.

Polyetheralkohole sind wichtige Rohstoffe für die Herstellung von Polyurethanen und Polyurethanschaumstoffen. Polyetheralkohole werden zumeist durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an OH-funktionelle Verbindungen hergestellt. Als Katalysatoren werden in der Technik vor allem Alkalihydroxide oder Doppelmetallcyanidkatalysatoren (DMC-Katalysatoren) verwendet. Die Verwendung von DMC-Katalysatoren hat den Vorteil, dass die Anlagerung von Alkylenoxiden mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit abläuft und die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, im Vergleich zur Alkalimetallhydroxidkatalyse, vermindert wird. Verfahren zur Polyetheralkoholsynthese mittels DMC-Katalyse sind bekannt und werden zum Beispiel in EP-B1-0862947, DD 203735 oder WO 99/51661 beschrieben. Ein Nachteil der Verwendung von DMC-Katalysatoren besteht zum einen in der hohen Empfindlichkeit des DMC-Katalysators und zum anderen in dem schwierigen Anspringverhalten der Startreaktion, was sich in einer langen Ansprungzeit ausdrückt. Wegen der Empfindlichkeit der DMC-Katalysatoren kann es häufig zu einer Aktivitätsminderung der Katalysatoren und damit zu einer teilweisen oder gar vollständigen Verhinderung der Umsetzung der Alkylenoxide kommen. Die herabgesetzte Aktivität der Katalysatoren kann nicht nur zu unökonomischer Prozessführung, sondern auch zu sicherheitstechnisch bedenklichen Zuständen im Alkoxylierungsreaktor führen. Weiterhin muß die Katalysatormenge und/oder die

- 2 -

Reaktionstemperatur erhöht werden, um den Abfall der Aktivität zu kompensieren. Während geringe Mengen an Katalysator je nach Weiterverwendung der Polyetheralkohole im Produkt verbleiben können, müssen bei einer Reaktionsführung mit erhöhter Katalysatormenge aufwendige Reinigungsschritte zur Entfernung der Katalysatorbestandteile durchgeführt werden. Außerdem können durch die reduzierte Katalysatoraktivität Polyetheralkohole geringerer Qualität, d.h. mit einer relativ hohen Anzahl an Verunreinigungen / Nebenprodukten, insbesondere niedermolekulare Verbindungen, gebildet werden, die gar nicht oder nur sehr aufwendig abtrennbar sind. Die Weiterverarbeitung solcher Polyetheralkohole zu Polyurethanen bzw. Weich- oder Hartschaumstoffen führt folglich ebenfalls zu Produkten geringerer Qualität, was sich, zum Beispiel, durch Ausgasung der in den Polyetheralkoholen enthaltenen Nebenprodukte, insbesondere niedermolekularer Verbindungen (zum Beispiel Formaldehyd), ausdrücken kann.

Es besteht deshalb Bedarf für ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mittels DMC-Katalyse, in dem ein Abfall der Katalysatoraktivität verhindert oder zumindest verringert wird. Ferner besteht Bedarf für ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen mittels DMC-Katalyse, welches eine geringe Anspritzzeit aufweist. Außerdem besteht Bedarf für ein DMC-katalysiertes Verfahren zur Herstellung hochwertiger Polyetheralkohole, in dem nur eine geringe Katalysatormenge erforderlich ist, so dass Aufarbeitungsschritte zur Abtrennung des Katalysators entfallen können. Ebenso besteht ein Bedarf an hochwertigen Polyetheralkoholen, die insbesondere geeignet sind für die Herstellung von Polyurethanen, vorzugsweise Hart- und/oder Weichschaumstoffen und die eine nur geringe Anzahl an Verunreinigungen, insbesondere niedermolekulare Verbindungen aufweisen.

In EP-B1-0 090 444 wird beschrieben, dass die Lagerstabilität von mittels DMC-Katalyse hergestellten Polyetheralkoholen durch Zugabe von konventionellen Antioxidantien zu den hergestellten Polyetheralkoholen erhöht werden kann. Eine Vielzahl derartiger Verbindungen werden in der EP-B1-0 090 444 und in den dort zitierten Druckschriften genannt. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Zugabe von bestimmten

- 3 -

Stabilisatorverbindungen bereits vor und/oder während der Durchführung des DMC-katalysierten Polymerisationsschritts einen Aktivitätsabfall des Katalysators verringern oder gar verhindern kann und/oder die Anspringzeit der Reaktion erheblich reduzieren kann. Dadurch wird die Herstellung hochwertiger Polyetheralkohole möglich.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Reaktion von gesättigten Alkylenoxiden mit mindestens einer gesättigten OH-Verbindung oder einem bereits mit der gesättigten OH-Verbindung oligo- oder polymerisierten Alkylenoxid im Beisein eines Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysators. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, dass ein Antioxidationsmittel vor oder während der Reaktion zugegeben wird, wobei mehr Antioxidationsmittel als DMC Katalysator (bezogen auf die Masse an eingesetztem DMC-Katalysator) verwendet wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind so herstellbare Polyetheralkohole, die eine OH-Funktionalität von 1 bis 8, eine Hydroxylzahl von bevorzugt 30 bis 300 mg KOH/g, eine DMC-Katalysatorkonzentration von bevorzugt 10 bis 1000 ppm und ein Antioxidationsmittel, in mindestens der 1,5-fachen Menge bezogen auf die Masse des DMC-Katalysators, aufweisen.

Ebenso ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen Gegenstand der Erfindung, welches die folgenden Schritte aufweist:

- A) Herstellung von Polyetheralkoholen nach dem vorstehenden Verfahren,
- B) Umsetzung der Polyetheralkohole aus Schritt A) mit Isocyanaten und/oder Polyisocyanaten zu Polyurethanen.

- 4 -

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polyetheralkoholen Verbindungen verstanden, die mehr als eine Etherfunktionalität und mindestens eine Alkoholfunktionalität aufweisen. Vorzugsweise sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Polyetheralkohole zur Herstellung von Polyurethanen geeignet. Die Polyetheralkohole können in der Reaktion von Alkylenoxiden mit OH-funktionalisierten Verbindungen (d.h. gesättigte OH-Verbindungen oder bereits mit der gesättigten OH-Verbindung oligo- oder polymerisierten Alkylenoxiden) hergestellt werden. Die Polyetheralkohole besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche OH-Funktionalität von 1 bis 8, weiter bevorzugt von 1,5 bis 6,5, besonders bevorzugt von 2 bis 6. Des Weiteren weisen die Polyetheralkohole vorzugsweise eine Hydroxylzahl von 10 bis 350 mg KOH/g, weiter bevorzugt von 30 bis 300 mg KOH/g auf. Die Ermittlung der Hydroxylzahl erfolgt nach Standardmethoden (siehe Römpf, Lexikon der Chemie, Band 3, 10. Auflage, Seite 1852, Thieme Verlag 1997). Die Polyetheralkohole besitzen vorzugsweise eine Viskosität, ermittelt nach DIN 53015 bei 25°C, von 50 bis 5000 mPas.

Die OH-funktionalisierten Verbindungen im Rahmen der Erfindung sind gesättigte Alkohole; vorzugsweise sind die geeigneten OH-funktionalisierten Verbindungen ein-, zwei- oder mehrwertige, aliphatische, aromatische, lineare, cyclische, geradkettige und/oder verzweigte, gesättigte Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, Zuckeralkohole oder Zucker wie beispielsweise hydrolysierte Stärke und Glukosesirup. Ebenfalls geeignet sind gesättigte Hydroxy-Verbindungen, die weitere Funktionalitäten enthalten, wie zum Beispiel Hydroxycarbonsäuren, Hydroxyaldehyde, Hydroxyketone, oder Aminoalkohole, wobei jedoch die weitere Funktionalität für die DMC-Katalyse geeignet ist. Vorzugsweise ist die weitere Funktionalität sterisch gehindert. Sterisch gehindert heißt in diesem Zusammenhang, dass zumindest eine, vorzugsweise beide Nachbarpositionen der Funktionalität mit Alkyl- und/oder Arylgruppen substituiert sind. Ein Alkylsubstituent kann vorzugsweise 1 bis 16 C-Atome aufweisen, kann gesättigt, linear oder cyclisch, verzweigt oder unverzweigt sein.

Typischerweise werden im Rahmen dieser Erfindung Alkohole mit 2 bis 8 Hydroxylgruppen, vorzugsweise aliphatische und cycloaliphatische Alkohole mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen in der verzweigten oder unverzweigten Alkylkette oder im

- 5 -

cycloaliphatischen Gerüst eingesetzt. Im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt sind mehrfunktionelle Alkohole, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Glycerin, Trimethylopropan, Pentaerythrit, Di- und Tripentaerythrit, Sorbit, Saccharose, Ethylenglykol und seine Homologen wie z.B. Diethylenglykol, Propylenglykol und seine Homologen, wie z.B. Dipropylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3-, 2,3- und 1,4-Butandiol, sowie Pentan- und Hexandiole, wie z.B. 1,5- Pentandiol und 1,6- Hexandiol. Geeignet sind sowohl niedermolekulare (d.h. 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisende) Alkohole als auch höhermolekulare Alkohole. Ebenfalls geeignete OH-Verbindungen im Rahmen der Erfindung sind bereits mit einer oder mehr OH-Verbindungen oligomerisierte oder polymerisierte Alkylenoxide. Derartige oligomerisierte oder polymerisierte OH-Verbindungen können auch bereits separat mit anderen Katalysatoren als DMC-Katalysatoren hergestellt worden sein. Die OH-Verbindungen können, einzeln oder als Gemisch, mit Alkylenoxiden, Alkylenoxidgemischen zusammen, nacheinander, in blockweiser Form oder in statistischer Anlagerung im Beisein des DMC-Katalysators umgesetzt werden.

Zusammen mit den OH-Verbindungen können auch H-funktionelle Verbindungen eingesetzt werden. H-funktionelle Verbindungen sind Verbindungen, die mindestens eine H-funktionelle Gruppe aufweisen, und die mit Alkylenoxiden oder Polyalkylenoxiden unter DMC-Katalyse reagieren, ohne den Katalysator zu inaktivieren, und die vorzugsweise gesättigt sind.

Prinzipiell können alle für die DMC-Katalyse geeigneten, gesättigten Alkylenoxide eingesetzt werden. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Isobutylenoxid sowie deren Gemische. Vorzugsweise eingesetzt werden Ethylen- und Propylenoxid sowie Gemische davon.

Die Alkylenoxide können einzeln oder in Form von sogenannten Blöcken und bei Verwendung von mehr als zwei verschiedenen Alkylenoxiden in jedem beliebigen Mischungsverhältnis als Mischblöcke angelagert werden. Darüber hinaus kann das Mischungsverhältnis der Alkylenoxide während der Dosierung sowohl diskontinuierlich

- 6 -

als auch kontinuierlich während der Synthese variiert werden. Gegebenenfalls können nach erfolgter Aktivierung weitere OH-funktionelle Verbindungen parallel zum Alkylenoxid zudosiert werden, wie dies beispielsweise in DD 203734/735 beschrieben ist. Der Aufbau der Polyetherkette kann sich dabei nach dem Verwendungszweck der Polyetheralkohle richten. So ist es bevorzugt, bei Polyetheralkoholen, die für Polyurethan-Blockweichschaumstoffe eingesetzt werden sollen, am Kettenende einen Block anzulagern, der im wesentlichen, vorzugsweise vollständig, aus Propylenoxid besteht. Bei Polyetheralkoholen, die für Polyurethan-Formweichstoffe eingesetzt werden sollen, ist es bevorzugt, am Kettenende einen Block anzulagern, der im wesentlichen, vorzugsweise vollständig, aus Ethylenoxid besteht.

Mit Alkylenoxiden polymerisierbare, gesättigte Verbindungen können prinzipiell ebenfalls eingesetzt werden, soweit sie keine Funktionalitäten aufweisen, die den DMC-Katalysator hemmen oder vergiften. Derartige geeignete Verbindungen sind beispielsweise unsubstituierte oder substituierte, wie zum Beispiel Halogen-substituierte, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> - Olefinoide, Oxetane, Lactone und/oder Anhydride wie z. B. Methyloxetane, Caprolacton, Maleinsäuranhydrid und/oder Phtalsäureanhydrid.

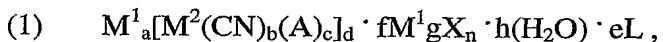
Die Umsetzung der Alkylenoxide kann bei den für die Herstellung von Polyetheralkoholen üblichen Bedingungen ablaufen, wie sie beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane", herausgegeben von Günter Oertel, Karl Hanser Verlag, München, 1993, 3. Auflage, Seite 63 bis 65, beschrieben sind. Vorzugsweise wird die Herstellung unter Schutzgasatmosphäre, insbesondere unter Stickstoff und/oder Argonatmosphäre durchgeführt.

Die Anlagerung von Aklylenoxiden an niedermolekulare OH-funktionelle Verbindungen und/oder H-funktionelle Verbindungen, insbesondere Alkohole mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, findet vorzugsweise bei Drücken im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 2 bis 10 bar und Temperaturen im Bereich von 60 bis 140°C, insbesondere von 80 bis 130°C statt.

- 7 -

Das Anspringen der Reaktion wird durch Temperatur- und Druckanstieg angezeigt. Die Anspringzeit der Reaktion wird gemessen ab Zugabe der Reaktanden bis zu dem Zeitpunkt, an dem ein Temperaturmaximum oder Druckmaximum erreicht wird, wobei das zuerst eintretende Maximum, entweder ein Temperaturmaximum oder ein Druckmaximum, zur Bestimmung der Anspringzeit benutzt wird.

Im Rahmen der Erfindung können prinzipiell alle Arten von DMC-Katalysatoren, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Doppelmetallcyanidkatalysatoren der allgemeinen Formel (1) verwendet:



wobei

$M^1$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,

$M^2$ , ein Metallion ausgewählt aus der Gruppe enthaltend  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,

$M^1$  und  $M^2$  gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Sulfide,

- 8 -

bedeuten und

a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist

und

e die Koordinationszahl des Liganden, oder null

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich null

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeuten.

Derartige Verbindungen sind allgemein bekannt und können beispielsweise nach dem in EP-B1-0 862 947 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, indem man die wäßrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung einer Hexacyanometallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, vereinigt und dazu, soweit erforderlich, während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt.

DMC-Katalysatoren werden zumeist als Feststoff hergestellt und als solcher eingesetzt. Typischerweise wird der Katalysator als Pulver oder in Suspension verwendet. Andere dem Fachmann bekannte Formen der Verwendung von Katalysatoren können jedoch ebenfalls angewendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der DMC-Katalysator mit einem inerten oder nicht-inerten Suspendierungsmittel, wobei das Suspendierungsmittel beispielsweise auch das herzustellende Produkt oder ein Zwischenprodukt sein kann, durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. Vermahlung, dispergiert. Die so hergestellte Suspension wird, gegebenenfalls nach Entfernen von störenden Wasseranteilen durch dem Fachmann bekannte Methoden, wie z.B. Strippen, mit oder ohne Einsatz von inerten Gasen, wie zum Beispiel Stickstoff und/oder Edelgasen, eingesetzt. Geeignete Suspendierungsmittel sind beispielsweise Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Aceton, 2-Methylpentanon, Cyclohexanon sowie erfindungsgemäße

- 9 -

Polyetheralkohole und Gemische davon. Vorzugsweise wird der Katalysator in einer Suspension in einem Polyol wie beispielsweise in EP-A-0 090 444 beschrieben eingesetzt.

In der erfindungsgemäßen Polyetheralkoholsynthese werden typischerweise 5 bis 1000 ppm, vorzugsweise 10 bis 500 ppm, DMC-Katalysator, jeweils bezogen auf die Masse des zu erwartenden Endprodukts, eingesetzt.

Ein Antioxidationsmittel im Rahmen der Erfindung ist eine oder mehrere Verbindungen, die geeignet für die Inhibierung der Autoxidation von Polyetheralkoholen ist (sind). Antioxidationsmittel im Rahmen der Erfindung sind deshalb Radikalfänger und/oder Peroxidzersetzer und/oder Metallionendesaktivatoren. Typischerweise sind dies Verbindungen, wie sie zur Erhöhung der Lagerstabilität von Polyetheralkoholen eingesetzt werden. Vorzugsweise ist das Antioxidationsmittel eine organische Verbindung. Die Antioxidationsmittel im Rahmen der Erfindung sind außerdem Verbindungen, die geeignet sind für die DMC-katalysierte Polyethersynthese. Geeignete Antioxidationsmittel im Rahmen der Erfindung sind eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der

- (i) sterisch gehinderten Phenole und/oder
- (ii) N,N-disubstiuierten Hydroxylamine und/oder
- (iii) cyclischen Amine und/oder
- (iv) Diarylamine und/oder
- (v) organischen Phosphite und Phosphonite und/oder
- (vi) N,N-substituierten Hydrazinverbindungen und Oxalsäureamidverbindungen und/oder
- (vii) Lactone.

Verbindungen aus der Gruppe (i) sind zum Beispiel

- (i)a Tocopherole:  
beispielsweise  $\alpha$ -Tocopherol,  $\beta$ -Tocopherol,  $\gamma$ -Tocopherol,  $\delta$ -Tocopherol und Gemische davon;

(i)b Phenole, die an mindestens zwei, vorzugsweise mindestens an der 2- und 4-Position des Phenolrings mit Alkylresten substituiert sind, wobei die Alkylreste linear, verzweigt kettig oder cyclisch sein können und vorzugsweise jeweils 1 bis 16 C-Atome aufweisen. Derartige Phenole sind zum Beispiel trialkylierte Monophenole, wie beispielsweise:

2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methoxyphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-*n*-butylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-*iso*-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-( $\alpha$ -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole, wie z.B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)phenol und Gemische davon;

(i)c Alkylthioalkylphenole:

beispielsweise 2,4-Di-octylthiomethyl-6-*tert*-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methyl-phenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol und Gemische davon;

(i)d Thioether von Diphenolen, beispielsweise Verbindungen, bei denen die Phenoleinheiten jeweils an zwei oder drei Ringpositionen Alkylreste tragen, wobei die Alkylreste linear, verzweigt kettig oder cyclisch sein können und vorzugsweise jeweils 1 bis 16 C-Atome aufweisen, wie zum Beispiel:

2,2'-Thio-bis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-*tert*-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-*tert*-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-*sec*-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid und Gemische davon;

- 11 -

- (i)e Alkylenbisphenole, beispielsweise Verbindungen, bei denen die Phenoleinheiten jeweils an zwei oder drei Ringpositionen Alkylreste tragen, wobei die Alkylreste linear, verzweigt kettig oder cyclisch sein können und vorzugsweise jeweils 1 bis 16 C-Atome aufweisen und auch weitere Substituenten tragen können, wie beispielsweise 2,2'-Methylen-bis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-*tert*-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-*tert*-butyl-4-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)phenol]), 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 1,1-Bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-*tert*-butyl-5-methyl-2-hydroxy-benzyl)4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptopbutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrat, Bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-*n*-dodecylmercaptopbutan, 1,1,5,5-Tetra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan, sowie beispielsweise Methyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Octadecyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure)amid, Tetrakis-[methylen-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure)]methan, 2,2'-Oxamido-bis[ethyl-3(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, Tris-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat und Gemische davon;

Verbindungen aus der Gruppe (ii) sind zum Beispiel:

- |                           |                           |      |
|---------------------------|---------------------------|------|
| N,N-Dibenzylhydroxylamin, | N,N-Diethylhydroxylamin,  | N,N- |
| Dioctylhydroxylamin,      | N,N-Dilaurylhydroxylamin, | N,N- |

- 12 -

Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkyl-hydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen und Gemische davon.

Verbindungen aus der Gruppe (iii) sind zum Beispiel:

in Nachbarschaft zur Stickstofffunktionalität alkylierte cyclische, sekundäre Amine, wie zum Beispiel alkylierte Piperidine, wie beispielsweise 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(N-Methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat und Gemische davon und/oder

Verbindungen der Gruppe (iv) sind zum Beispiel:

Diphenylamine, Butyldiphenylamine, Octyldiphenylamine, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-N,N-diphenylamin, 4-Dimethyl-benzyl-N,N-diphenylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin und Gemische davon.

Verbindungen aus der Gruppe (v) sind zum Beispiel:

Alkyl- und/oder Arylphosphite und -phosphonate wie beispielsweise Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl-phenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)pentaerythrit-diphosphit, Tri-stearylsorbitriphosphit, Tetrakis(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxa-phosphocin, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit und Gemische davon.

- 13 -

Verbindungen aus der Gruppe (vi) sind zum Beispiel:

N,N'-substituierte oder disubstituierte Hydrazinderivate, arylierte Oxalsäurediamide und/oder arylierte Salicylderivate, wie beispielsweise:  
N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäuredihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyloxalsäuredihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäuredihydrazid und Gemische davon.

Verbindungen aus der Gruppe (vii) sind z.B. die Benzofuranone, wie sie in EP-A1-1 291 384 oder EP-B1-0 644 190 beschrieben sind.

Das Antioxidationsmittel kann auf einmal oder stufenweise eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich mehrere Antioxidationsmittel einzeln, stufenweise oder auf einmal einzusetzen. Ebenso geeignet ist ein Antioxidationsmittel, das Gemische von Verbindungen innerhalb einer der Gruppen (i) bis (viii) als auch von Gemische von Verbindungen jeweils verschiedener Gruppen aufweist.

Bevorzugt sind Antioxidationsmittel, die im Aufarbeitungsprozess einfach abzutrennen sind und/oder für die Polyurethansynthese geeignet sind, weshalb sie im Polyetheralkohol verbleiben können und das Verfahren ohne Aufarbeitungsschritt zur Entfernung des Antioxidationsmittels durchgeführt werden kann.

Die Zugabe des Antioxidationsmittels erfolgt vor der Umsetzung der DMC-katalysierten Umsetzung der Alkylenoxide mit der oder den OH-Verbindungen. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe, bevor Verfahrensschritte durchgeführt werden, bei denen eine thermische Belastung von mehr als 50°C - sowohl durch externes Erhitzen als auch durch freiwerdende Wärme - auftreten kann; insbesondere sind dies: (a) Zugabe der OH-

- 14 -

Verbindung, (b) Zugabe des DMC-Katalysators, (c) Vermahlung des DMC-Katalysators, (d) Entfernung von Suspendierungsmittel, (e) Entfernung von Wasser, (f) Zugabe von Alkylenoxid, (g) Umsetzung von Alkylenoxid mit OH-Verbindung. Bevorzugt ist eine Zugabe von Antioxidationsmittel unmittelbar vor folgenden Verfahrensschritten: Einbringen des DMC-Katalysators, Einbringen der OH-Verbindung, Einbringen der Alkylenoxide, falls vorhanden: Vermahlung von festen DMC-Katalysatoren mit inerten oder nicht-inerten Suspendierungsmitteln, Entfernung des Suspendierungsmittels, Entwässerung.

Das Antioxidationsmittel kann in einer Menge von 10 bis 4000 ppm je Verbindung, vorzugsweise von 20 bis 3000 ppm je Verbindung, bezogen auf die herzustellende Polyetheralkoholmasse, eingesetzt werden. Das Antioxidationsmittel wird insgesamt in einer größeren Menge als DMC-Katalysator eingesetzt, wobei sich „Menge“ auf die Masse des Katalysators bezieht. Bevorzugt ist ein Massenverhältnis von Antioxidationsmittel zu DMC-Katalysator von größer 1, bezogen auf die Masse des eingesetzten Katalysators. Bevorzugt ist die Verwendung von mindestens der 1,5-fachen, noch mehr bevorzugt ist die Verwendung einer 1,5- bis 1000-fachen, am meisten bevorzugt die Verwendung einer 2- bis 500-fachen Menge an Antioxidationsmittel, bezogen auf die Masse an eingesetzten Katalysator.

Gegebenenfalls können zur Lagerung und weiteren Verarbeitung der Produkte weitere und/oder andere Antioxidationsmittel in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen zugegeben werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyetheralkohole können vorzugsweise zur Herstellung von Polyurethanen, zum Beispiel in Form von Hart- oder Weichschaumstoffe, Vergußmassen, Coatings oder Vernetzer verwendet werden. Die Herstellung der Polyurethane kann nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzung der Polyetheralkohole mit Isocyanaten oder Polyisocyanaten erfolgen, wie beispielsweise in Kunststoff-Handbuch, Band VII, „Polyurethane“, 3. Auflage, 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl Hanser Verlag München), beschrieben. Je nach den angestrebten

- 15 -

Eigenschaften der Polyurethane ist es möglich, die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole allein oder gemeinsam mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen einzusetzen. Als Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, die gemeinsam mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen mit Polyisocyanaten eingesetzt werden können, gehören Polyesteralkohole sowie gegebenenfalls bi- oder mehrfunktionelle Alkohole und Amine mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 1000 g/mol, sogenannte Kettenverlängerer- und Vernetzer. Weiterhin können Katalysatoren, Treibmittel sowie die üblichen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe eingesetzt werden.

Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher verdeutlicht werden.

## Beispiele

### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

10 g eines Polypropylenglycols mit einem Molekulargewicht (Mw) von 400 g/mol, im Folgenden PPG 400 genannt, wurden 0,03 g eines DMC-Katalysators (entsprechend 150 ppm), hergestellt nach Beispiel 1 von EP-B1-0 862 947, zugesetzt und 5 Minuten mit einem Dispergiergerät Typ Ultra-Turrax T25 der Firma IKA zu einem Konzentrat dispergiert. Weitere 120 g PPG 400 wurden zugesetzt und nochmals mit Ultra-Turrax 5 Minuten lang homogenisiert. Danach wurde dieses PPG 400/DMC-Gemisch in einem Rührautoklaven 2 Stunden bei 100°C und bei 3 mbar evakuiert. Anschließend wurden bei 130°C 70 g Propylenoxid zudosiert. Nach dem Anstieg von Temperatur und Druck wurden die Maxima erfasst und hieraus die Anspritzzeit der Reaktion entnommen, die zugleich als Wertung für die katalytische Aktivität dient. Als Zeitpunkt zur Bestimmung der Anspritzzeit wurde der Zeitpunkt gewählt, bei dem ein erstes Maximum (entweder der Temperatur oder des Druckes) erreicht wurde. Nach dem vollständigen Abreagieren des Propylenoxids, erkennbar an dem Absinken des Drucks auf ein konstantes Niveau, wurde der Polyetheralkohol nach einer Inertisierung mit Stickstoff aus dem Autoklaven abgelassen und analysiert.

Beispiel 2:

Durchführung wie in Beispiel 1, außer dass dem Reaktionsgemisch unmittelbar nach der Evakuierungsphase 0,2 g (1000 ppm) (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, BHT) zugesetzt wurde.

Beispiel 3:

Durchführung wie Beispiel 1, außer dass dem Reaktionsgemisch vor der Evakuierungsphase 0,2 g (1000 ppm) BHT zugesetzt wurde.

Beispiel 4:

Durchführung wie Beispiel 1, außer dass dem Reaktionsgemisch nach der Evakuierungsphase 0,2 g (1000 ppm)  $\alpha$ -Tocopherol zugesetzt wurde.

Beispiel 5:

Durchführung wie Beispiel 1, außer dass dem Reaktionsgemisch nach der Evakuierungsphase 0,1 g (500 ppm) N,N-Dihexadecylhydroxylamin zugesetzt wurde.

Beispiel 6:

Durchführung wie Beispiel 1, außer dass dem Reaktionsgemisch nach der Evakuierungsphase 0,1 g (500 ppm) Triphenylphophit zugesetzt wurde.

Beispiel 7:

Durchführung wie Beispiel 1, außer dass dem Reaktionsgemisch nach der Evakuierungsphase 0,5 g (2000 ppm) N, N-Diphenyloxalsäurediamid zugesetzt wurde.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel):

Durchführung wie Beispiel 1, außer dass die Reaktion mit 0,005 g (25 ppm) DMC-Katalysator durchgeführt wurde.

- 17 -

Beispiel 9:

Durchführung wie Beispiel 8, außer dass dem Reaktionsgemisch unmittelbar nach der Evakuierungsphase 0,05 g (250 ppm) BHT zugesetzt wurde.

Beispiel 10:

Durchführung wie Beispiel 8, außer dass dem Reaktionsgemisch vor der Evakuierungsphase 0,05g ( 250 ppm) BHT zugesetzt wurde.

Beispiel 11:

Durchführung wie Beispiel 8, außer dass dem Reaktionsgemisch unmittelbar nach der Evakuierungsphase 0,01 g (50 ppm) BHT zugesetzt wurde.

Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel):

3200 g eines Glycerin-Propoxylat mit einer mittleren Molmasse von ca. 1000 g/mol wurden in einem 20 l - Rührkesselreaktor mit 11 g einer 5,53 %igen DMC-Katalysatorsuspension versetzt und bei 120°C und einem Vakuum von ca. 40 mbar entwässert, bis der Wassergehalt unter 0,02% lag. Anschließend wurden ca. 400g Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet, was nach 21 min an einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung und einem schnellen Abfallen des Reaktordrucks erkennbar war. Nachfolgend wurden bei gleicher Temperatur 16450 g eines Gemisches aus 14910 g Propylenoxid und 1940 g Ethylenoxid in einem Zeitraum von ca. 2,5 Stunden zudosiert. Nach Erreichen eines konstanten Reaktordruckes wurden nicht umgesetzte Monomere und andere flüchtige Bestandteile in Vakuum abdestilliert und das Produkt abgelassen. Der erhaltene, farblose Polyetheralkohol besaß folgende Kennwerte: OH-Zahl: 49,4 mg KOH/g, Säurezahl 0,053 mg KOH/g, Wassergehalt 0,011%, Viskosität (25°C): 716 mPas, Mw: 4704 g/mol, D: 1,381.

Beispiel 13:

Durchführung wie Beispiel 12, außer dass dem Reaktionsgemisch nach der Inertisierung 10 g BHT (500 ppm, bezogen auf die Endmenge) zugesetzt wurden. Der Reaktionsbeginn war bereits nach 3 min zu registrieren. Der erhaltene, farblose Polyetheralkohol besaß

- 18 -

folgende Kennwerte: Hydroxylzahl (OH-Zahl): 48,2 mg KOH/g, Säurezahl: 0,027 mg KOH/g, Wassergehalt: 0,009%, Viskosität (25°C): 543 mPas, Molekulargewicht ( $M_w$ ) 3844 g/mol, Dichte (D): 1,101.

Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 11 sind gezeigt in Tabelle 1.

Tabelle 1:

| Beispiel | DMC-Menge<br>[ppm] | Stabilisator            | Menge<br>[ppm] | Anspringzeit<br>(min) |
|----------|--------------------|-------------------------|----------------|-----------------------|
| 1        | 150                | -                       | -              | 14                    |
| 2        | 150                | BHT                     | 1000           | 4                     |
| 3        | 150                | BHT                     | 1000           | 5                     |
| 4        | 150                | Alpha-Tocopherol        | 1000           | 5                     |
| 5        | 150                | Dihexadecylhydroxylamin | 500            | 7                     |
| 6        | 150                | Triphenylphosphit       | 500            | 4                     |
| 7        | 150                | Diphenyloxalsäurediamid | 2000           | 2                     |
| 8        | 25                 | -                       | -              | 27                    |
| 9        | 25                 | BHT                     | 250            | 6                     |
| 10       | 25                 | BHT                     | 250            | 5                     |
| 11       | 25                 | BHT                     | 50             | 10                    |

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Reaktion von gesättigten Alkylenoxiden mit mindestens einer gesättigten OH-Verbindung oder einem bereits mit der gesättigten OH-Verbindung oligo- oder polymerisierten Alkylenoxid im Beisein eines Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass ein Antioxidationsmittel vor oder während der Reaktion zugegeben wird, wobei mehr Antioxidationsmittel als DMC Katalysator (bezogen auf die Masse an eingesetztem DMC-Katalysator) verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Antioxidationsmittel insgesamt in mindestens 1,5-facher Menge bezogen auf die Masse an eingesetztem DMC-Katalysator verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Antioxidationsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe der sterisch gehinderten Phenole, der N,N- disubstituierten Hydroxylamine, der sterisch gehinderten sekundären zyklischen Amine, der Diarylamine, der organischen Phosphonsäurederivate, der N,N-substituierten Hydrazinverbindungen, der Oxalsäureamidverbindungen, der Benzofurane und der Lactone.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Antioxidationsmittel in einer Konzentration von 7 bis 4000 ppm, bezogen auf die herzustellende Polyetheralkoholmasse, verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Zugabe des Antioxidationsmittels unmittelbar vor einem der folgenden Verfahrensschritte (a) bis (g) erfolgt: (a) Zugabe der OH-Verbindung, (b) Zugabe des DMC-Katalysators, (c) Vermahlung des DMC-Katalysators, (d) Entfernung von

- 20 -

Suspendierungsmittel, (e) Entfernung von Wasser, (f) Zugabe von Alkylenoxid, (g) Umsetzung von Alkylenoxid mit OH-Verbindung.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Menge an Doppelmetallcyanid-Katalysator 5 bis 1000 ppm, bezogen auf die Masse des herzustellenden Polyetheralkohols, beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Polyetheralkohole, die eine Hydroxylzahl von 10 bis 350 mg KOH/g aufweisen, erhalten werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei Polyetheralkohole, die eine OH-Funktionalität von 1 bis 8 aufweisen, erhalten werden.
9. Polyetheralkohole, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die eine OH-Funktionalität von 1 bis 8, eine Hydroxylzahl von bevorzugt 30 bis 300 mg KOH/g, eine DMC-Katalysatorkonzentration von bevorzugt 10 bis 1000 ppm und ein Antioxidationsmittel, in mindestens der 1.5-fachen Menge bezogen auf die Masse des DMC-Katalysators, aufweisen.
10. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, welches die folgenden Schritte aufweist:
  - A) Herstellung von Polyetheralkoholen nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,
  - B) Umsetzung der Polyetheralkohole aus Schritt A) mit Isocyanaten und/oder Polyisocyanaten zu Polyurethanen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/002848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G65/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X, P       | WO 2004/106408 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; OSTROWSKI, THOMAS; RUPPEL, RAIMUND; BAUM, EVA) 9 December 2004 (2004-12-09)<br>claim 6<br>page 10, line 13 – page 13, line 3<br>example 5<br>----- | 1-10                  |
| X          | EP 0 759 450 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.; BAYER ANTWERPEN N.V.)<br>26 February 1997 (1997-02-26)<br>claim 7<br>page 4, lines 39-49<br>example 5<br>-----                                | 1-10                  |
| A          | EP 0 705 872 A (BAYER AG)<br>10 April 1996 (1996-04-10)<br>column 1<br>-----  | 1-10                  |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2005

Date of mailing of the international search report

31/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002848

| Patent document cited in search report |   | Publication date |  | Patent family member(s)  |  | Publication date   |
|--|---|------------------|--|--|--|--|
| WO 2004106408                          | A | 09-12-2004       | DE<br>WO   | 10324998 A1<br>2004106408 A1   |  | 23-12-2004<br>09-12-2004   |
| EP 0759450                             | A | 26-02-1997       | US<br>AT<br>AU<br>AU<br>BR<br>CA<br>CN<br>CN<br>CN<br>DE<br>DE<br>DK<br>EP<br>ES<br>HU<br>ID<br>JP<br>SG<br>TW<br>US<br>US<br>ZA | 5811829 A<br>226602 T<br>702431 B2<br>6201496 A<br>9603364 A<br>2182910 A1<br>1397578 A ,C<br>1397576 A ,C<br>1151996 A ,C<br>69624424 D1<br>69624424 T2<br>759450 T3<br>0759450 A2<br>2185751 T3<br>9602195 A2<br>16161 A<br>9132630 A<br>55224 A1<br>440573 B<br>5919888 A<br>6036879 A<br>9606792 A |  | 22-09-1998<br>15-11-2002<br>18-02-1999<br>13-02-1997<br>12-05-1998<br>11-02-1997<br>19-02-2003<br>19-02-2003<br>18-06-1997<br>28-11-2002<br>06-03-2003<br>17-02-2003<br>26-02-1997<br>01-05-2003<br>28-05-1997<br>11-09-1997<br>20-05-1997<br>21-12-1998<br>16-06-2001<br>06-07-1999<br>14-03-2000<br>12-02-1997 |
| EP 0705872                             | A | 10-04-1996       | EP<br>JP<br>US   | 0705872 A2<br>8113701 A<br>5695689 A   |  | 10-04-1996<br>07-05-1996<br>09-12-1997   |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002848

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08G65/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie <sup>a</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| X, P                   | WO 2004/106408 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; OSTROWSKI, THOMAS; RUPPEL, RAIMUND; BAUM, EVA) 9. Dezember 2004 (2004-12-09)<br>Anspruch 6<br>Seite 10, Zeile 13 – Seite 13, Zeile 3<br>Beispiel 5 | 1-10               |
| X                      | EP 0 759 450 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.; BAYER ANTWERPEN N.V) 26. Februar 1997 (1997-02-26)<br>Anspruch 7<br>Seite 4, Zeilen 39-49<br>Beispiel 5                                       | 1-10               |
| A                      | EP 0 705 872 A (BAYER AG) 10. April 1996 (1996-04-10)<br>Spalte 1   | 1-10               |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. Mai 2005

31/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, M

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002848

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung |  | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|---|-------------------------------|--|--|--|
| WO 2004106408                                      | A | 09-12-2004                    | DE<br>WO   | 10324998 A1<br>2004106408 A1   | 23-12-2004<br>09-12-2004   |
| EP 0759450   | A | 26-02-1997                    | US<br>AT<br>AU<br>AU<br>BR<br>CA<br>CN<br>CN<br>CN<br>DE<br>DE<br>DK<br>EP<br>ES<br>HU<br>ID<br>JP<br>SG<br>TW<br>US<br>US<br>ZA | 5811829 A<br>226602 T<br>702431 B2<br>6201496 A<br>9603364 A<br>2182910 A1<br>1397578 A ,C<br>1397576 A ,C<br>1151996 A ,C<br>69624424 D1<br>69624424 T2<br>759450 T3<br>0759450 A2<br>2185751 T3<br>9602195 A2<br>16161 A<br>9132630 A<br>55224 A1<br>440573 B<br>5919888 A<br>6036879 A<br>9606792 A | 22-09-1998<br>15-11-2002<br>18-02-1999<br>13-02-1997<br>12-05-1998<br>11-02-1997<br>19-02-2003<br>19-02-2003<br>18-06-1997<br>28-11-2002<br>06-03-2003<br>17-02-2003<br>26-02-1997<br>01-05-2003<br>28-05-1997<br>11-09-1997<br>20-05-1997<br>21-12-1998<br>16-06-2001<br>06-07-1999<br>14-03-2000<br>12-02-1997 |
| EP 0705872   | A | 10-04-1996                    | EP<br>JP<br>US   | 0705872 A2<br>8113701 A<br>5695689 A   | 10-04-1996<br>07-05-1996<br>09-12-1997   |